# تهیه پراکنه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی حاوی نانو ذرات رس و بررسی پایداری و خواص حرارتی

# کیانا کریمی1، دکتر روح الله باقری2\*

# 1 دانشگاه صنعتی اصفهان

# 2 دانشگاه صنعتی اصفهان

bagheri@cc.iut.ac.ir\*

**چکیده**

امروزه با افزایش نگرانی های زیست محیطی تهیه پراکنه های پلی یورتان پایه آبی مورد توجه قرار دارد. اما در تهیه این پراکنه ها چالش هایی چون ناپایداری، عدم مقاومت به آب و حلال، عدم مقاومت به گرما وجود دارد. از بهترین راهکار های موجود، اصلاح پراکنه های پلی یورتان با بخش های اکریلیک و نیز افزودن نانو ذرات تقویت کننده جهت بهبود خواص است. در این پژوهش روش شبکه های پلیمری در هم نفوذ کرده حاوی 30% وزنی برای بخش اکریلیک (MMA) در خوراک برای تهیه پراکنه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی پیشنهاد شد. در مرحله بعد پراکنه با نانو رس با درصد وزنی 0.5، 1، 2 و 2.5 درصد وزنی نانو رس تقویت شد. نتایج حاصل از طیف سنجی ATR-FTIR نشان داد که سنتز پراکنه ی پلی یورتان پایه آبی (WPU) با موفقیت انجام شده است. بر همکنش های هیدروژنی بین زنجیر های PMMA و WPU در شبکه های پلیمری در هم نفوذ کرده وجود دارد. با اندازه گیری ابعاد ذرات پراکنه های تهیه شده در این پژوهش مشخص شد که ذرات پراکنده همگی در مقیاس نانو بوده هستند. با این وجود شبکه های پلیمری در هم نفوذ کرده فیزیکی اندازه ذرات برابر با 65 نانومتر داشتند .. نتایج آزمون گرما وزن سنجی نشان داد که با افزایش بخش اکریلیک مقاومت گرمایی بهبود یافته است.

**کلید واژگان**: پراکنه پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی، نانو رس، مقاومت به آب، شبکه های پلیمری در هم نفوذ کرده،

**1- مقدمه**

پلی یورتان ها خانواده بسیار بزرگی از پلیمر ها با مشخصه اصلی عامل یورتان در زنجیر پلیمری می باشند که از واکنش افزایشی پلی ال ها[[1]](#footnote-1)( به عنوان بخش نرم[[2]](#footnote-2)) با دی ایزوسیانات ها[[3]](#footnote-3) ( به عنوان بخش سخت[[4]](#footnote-4)) به صورت یک در میان تهیه می شوند ]1-3[.

به منظور کنترل گرانروی در حین تهیه پلی یورتان ها لازم است تا از حلال استفاده شود ولی در سالهای اخیر به دلیل وجود مشکلات و نگرانی های زیست محیطی ناشی از سمیت حلال ها رشد فزاینده ای در مقالات و پتنت های ثبت شده پیرامون پراکنه[[5]](#footnote-5) های پلی یورتان های پایه آبی (WPU [[6]](#footnote-6)) مشاهده شده است ]4[. برای اولین بار در حدود 50 سال پیش به منظور کنترل گرانروی در حین تهیه پلی یورتان ها، از آب به جای حلال های فرار استفاده شد. با توجه به اینکه تنها آب از محیط عمل خارج می شود، می توان آنها را سامانه های غیر مضر برای محیط زیست دانست و چون غیر سمی هستند و آتش نمی گیرند، آب و هوا را نیز آلوده نمی کنند. ]5-7[.

یکی از چالش ها برای تهیه ی پراکنه های پلی یورتان پایه آبی، مقاومت ضعیف در برابر آب و حلال در فیلم های تهیه شده از این پراکنه ها در مقایسه با فیلم های تهیه شده از پراکنه پایه حلالی می باشد. از مهم ترین راهکار های ارائه شده، استفاده از مونومر های اکریلاتی برای تهیه پراکنه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی می باشد]8[. یکی دیگر از راهکار های پیش رو برای بهبود مقاومت فیلم های تهیه شده از این پراکنه ها در برابر آبکافت، افزودن مواد معدنی به ویژه سیلیکات های لایه ای در مقیاس نانو به زمینه پلی یورتان پایه آبی است ]9[. با این وجود جهت بالا بردن خواص مکانیکی و گرمایی این مواد در کاربرد های مختلف نیاز به رفع برخی از مشکلات موجود در این نانو کامپوزیت ها وجود دارد. چالش برانگیز ترین مشکل در تهیه ی نانو کامپوزیت های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی / نانو رس، ایجاد پایداری[[7]](#footnote-7) لازم در آنها می باشد. این سامانه ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدار نیستند. هرچند که می توانند در برابر تنش های گرمایی، شیمیایی یا حتی مکانیکی به طور موقت پایدار باقی بمانند. ]10-13[. با توجه به موارد اشاره شده در پژوهش پیش رو به منظور بهبود خواص مکانیکی، مقاومت به حلال با حفظ خواص اصلی در فیلم های پلی یورتان پایه آبی از مونومر متیل متاکریلات و نانو ذرات رس استفاده گردیده است.

**2- بخش تجربی**

**مواد اولیه**: در این پژوهش از پلی کاپرولاکتون (Cappa 2201A) محصول پروستروپ سوئد به عنوان بخش نرم، ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI) تولید Merck آلمان به عنوان بخش سخت زنجیر، در متیلول پروپانوئیک اسید (DMPA) محصول آلدریچ آمریکا به عنوان عامل پراکنده ساز داخلی، تری اتیل آمین (TEA) تولید Merck آلمان به عنوان خنثی ساز، اتیلن دی آمین (EDA) محصول آلدریچ آمریکا به عنوان افزاینده زنجیر و آب دوبار تقطیر و حلال دی متیل فرمامید خشک (DMF) در تهیه پراکنه پلی یورتان پایه آبی استفاده شد. از مونومر متیل متاکریلات (MMA) تولید Merck آلمان و آغازگر محلول در روغن آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN) تولید Merck آلمان جهت تهیه بخش اکریلیک استفاده شد. همچنین از نانورس Cloisite 30B محصول ساترن آمریکا و پلی یوینیل الکل محصول مرک آلمان و استفاده شد. قبل از اقدام به سنتز پلی کاپرولاکتون، دی متیلول پروپانوئیک اسید و نانو ذرات رس به مدت 12 ساعت در آون خلاء خشک شد.

**روش تهیه**: ابتدا وزن مورد نیاز از نانو رس در کمترین مقدار ممکن حلال DMF خشک با استفاده از همزن مکانیکی به مدت 12 ساعت مخلوط شد سپس به مدت نیم ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. این ترکیب به پلی کاپرولاکتون مذاب در دمای 60 درجه اضافه شد و در مرحله بعد دوباره به مدت 5/1 ساعت تحت امواج فراصوت و 5/1 ساعت تحت دستگاه هموژنایزر دور بالا مخلوط شد. همزمان محلول آب و 3% وزنی پلی (وینیل الکل) در دمای اتاق به مدت 4 ساعت مخلوط شدند. در مرحله بعد پلی کاپرولاکتون به همراه مقدار مشخص IPDI و DMPA حل شده در مقدار مشخص DMF در یک راکتور چهار دهانه در دمای 80 درجه تحت همزن مکانیکی به مدت 4 ساعت واکنش داد تا پیش پلیمر منتهی به گروه های انتهایی ایزو سیانات تهیه شود. سپس حدود 30 درصد از گروه های انتهایی ایزوسیانات با الکل نوع دو به نام 2- بوتانول وارد واکنش شده و فرآیند End Capping انجام می شود. پس از اتمام مرحله ی خنثی سازی با استفاده تری اتیل آمین در دمای 40 درجه سانتیگراد، مقدار 30 درصد وزنی از کل پراکنه ترکیب مونومر اکریلیک و 03/0% وزنی از آغازگر AIBN به سامانه اضافه می شود. پس از ده دقیقه با کاهش دما تا 25 درجه سانتیگراد و افزایش دور همزن تا حدود 700 دور بر دقیقه آب دوبار تقطیر به آهستگی به سامانه اضافه می شود. اتیلن دی آمین حل شده در آب به پیش پلیمر یورتانی اضافه می گردد. پس از پایان این مرحله دما به آهستگی تا حدود 65 درجه افزایش داده شده و با فعال شدن آغازگر و شروع پلیمزیراسیون زنجیره ای گرماده، دما تا حدود 80 درجه افزایش می یابد. واکنش 5-3 ساعت به طول انجامید تا سطح مونومر اکریلیک آزاد به کمتر از ppm1000 برسد]14و15[. سپس نمونه ها در یک قالب تفلونی ریخته می شود و پس از 2 روز خشک شدن در هوا آزاد و دو ساعت خشک شدن در آون خلاء فیلم های شفاف تهیه شده از این پراکنه ها تهیه میشود. نام گذاری نمونه ها مطابق با جدول زیر انجام شد.

جدول 1 نحوه نام گذاری پراکنه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی حاوی درصد های مختلف نانو ذرات رس

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| رديف | نام نمونه | درصد نانو رس موجود در فرمولاسیون |
| 1 | WPUA-2-30% | 0 |
| 2 | WPUA-0.5% | 0.5 |
| 3 | WPUA-1% | 1 |
| 4 | WPUA-2% | 2 |
| 5 | WPUA-2.5% | 2.5 |

**3- نتايج و بحث**

**طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز- بازتابش کلی کاهش یافته فیلم های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی حاوی نانو ذرات رس (ATR-FTIR)**

نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز بازتابش کلی کاهش یافته در شکل 1 نمایش داده شده است. حضور پیک شاخص در اعداد موجی cm-1 1400-1500 دلیلی بر وجود گروه های C-N موجود در بخش سخت زنجیر است. پیک ظاهر شده در محدوده عدد موجی cm-1 1550 مربوط به ارتعاشات کششی[[8]](#footnote-8) گروه های آمیدی نوع دوم می باشد]16و 17[. مشاهده پیک در محدوده عدد موجی cm-1 1660 می تواند مربوط به اتصالات هیدروژنی در گروه عاملی اوره (NH-CO-NH) باشد ]12و 18و 19 [. با توجه به اینکه در فرمولاسیون اولیه مقادیر گروه های ایزوسیانات بیشتر از کروه های هیدروکسیل می باشد، انتظار می رود که در انتهای واکنش تمامی گروه های مذکور مصرف شده و پیک مربوط به گروه ایزو سیانات در محدوده عدد موجی cm-12270 حذف گردد]20و 21[.



شکل 1 طیف حاصل از آزمون ATR- FTIR بر روی 1)نانو رس Cloisite 30B 2)پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی تهیه شده به روش sIPN با 30% بخش اکریلیک و نمونه های نانو کامپوزیتی آن حاوی 3)5/0% 4)1% 5)2% 6)2.5% نانو ذرات رس Cloisite 30B

عدم مشاهده پیک شاخص در محدوده عدد موجی cm-1 1600-1640 مربوط به اتصالات باند دوگانه C=C و cm-11410-1420 مربوط به اتصالات CH2= می تواند نشانگر تکمیل واکنش پلیمریزاسیون مونومر های اکریلاتی باشد ]22و 23[. در این روش به دلیل اینکه بخشی از زنجیر های پیش پلیمر پلی یورتان با استفاده از 2- بوتانول بسته شده است و نیز آغاز گر و مونومر های متیل متاکریلات قبلا در سامانه پراکنده شده اند و در میان ذرات پراکنده پلی یورتانی در سامانه آبی حضور دارند، امکان ایجاد پیوند های شیمیایی بین زنجیر های پلی یورتان و زنجیر های پلی (متیل متاکریلات) به مقدار محدود فراهم می شود و همچنین در این حالت به دلیل بسط دادن زنجیر های پلی یورتان در حضور مونومر های اکریلیک امکان تشکیل ساختار نیمه شبکه ای پلیمرهای در هم نفوذ کرده فیزیکی وجود دارد ]24-26[. از مقایسه بین طیف های حاصل ار نمونه پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی خالص و نمونه های حاوی نانو ذرات رس Cloisite 30B مشاهده میشود که تقویت پیک مشاهده شده در عدد موجی cm-1 1100-950 نسبت به نمونه ی خالص می تواند مربوط به ارتعاشات کششی گروه های متعلق به نانو رس باشد. ارتفاع این پیک با افزایش در مقدار نانو ذرات رس بیشتر شده است. افزایش ارتفاع پیک C=O در عدد موجی cm-11650 احتمالاً به علت بر هم کنش های یونی بین یون های COO- متعلق به DMPA خنثی شده و کاتیون های آمونیوم نوع چهارم رس باشد. علت این امر می تواند ناشی از روش بکار برده شده در این پژوهش جهت تهیه پراکنه ها باشد که در این روش ابتدا نانو رس با پلی کاپرولاکتون مخلوط می شود. بنابراین میتوان احتمال داد که یون های COO-که در سطح زنجیر ها وجود دارند می توانند با کاتیون های موجود بر سطح نانو ذرات برهمکنش داشته باشند ]26[.

**نتایج آزمون اندازه گیری ابعاد ذرات پراکنه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی حاوی با نانو رس**

ساز و کار پلیمریزاسیون مرحله ای پلی یورتان و پلیمریزاسیون زنجیره ای متیل متاکریلات در حضور نانو ذرات رس نسبت به حالت خالص اندکی پیچیده تر است. در اثر افزودن نانو ذرات رس به جزء پلی ال و ایجاد ساختار بین لایه ای برای آن، زنجیر های پلی کاپرولاکتون بر سطح صفحات نانو ذرات رس Cloisite 30B بر اثر بر هم کنش های هیدروژنی با عوامل هیدروکسیل موجود به صورت فیزیکی جذب می شوند و پیش پلیمر اولیه یورتانی بر سطح این ذرات ایجاد می گردد. و همین نانو ذرات می توانند مکانی برای شروع هسته گذاری و ایجاد ذرات پراکنده در آب شوند]27و 28[. جدول 2 نتایج حاصل از آزمون پراکندگی اندازه ذرات را به صورت عددی نمایش می دهد.

جدول 2 نتایج آزمون تفرق نور داینامیک اندازه گیری ابعاد ذرات پراکنده بر روی نمونه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی حاوی نانو ذرات رس Cloisite 30B

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ردیف | نمونه | اندازه ذرات پراکنه) Dn (50%(nm) |
| 1 | WPUA-2-30% | 06/49 |
| 2 | WPUA-0.5% | 23/58 |
| 3 | WPUA-1% | 36/67 |
| 4 | WPUA-2% | 81/93 | 73/133 | 63/265 |
| 5 | WPUA-2.5% | 54/129 | 59/185 | 22/375 |

همانطور که مشاهده می شود با افزودن نانو ذرات رس به محیط واکنش، با افزایش میزان آب گریزی ذرات ناشی از حضور عوامل اصلاح کننده سطح نانو ذرات رس Cloisite 30B به طور کلی منحنی توزیع اندازه ذرات به سمت راست انتقال یافته و این امر نشان می دهد که تعداد ذرات با ابعاد بزرگتر افزایش یافته است]28[. همچنین می توان گفت که علاوه بر افزایش آب گربزی، احتمالاً افزودن صفحات نانو رس به سامانه باعث تشکیل ساختار های بین لایه ای از زنجیر های پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات شده و قطر ذرات پراکنده به طور میانگین افزایش یافته است ]17[. همانطور که مطرح شد سطح نانو ذرات رس می تواند مکان جدیدی به عنوان محل شروع پلیمریزاسیون و هسته ای برای تشکیل ذرات باشد که این امر سبب پهن تر شدن پراکندگی ابعاد می شود]27[. از طرفی مشاهده می شود که افزودن نانو ذرات رس باعث ظهور ذراتی با میانگین اندازه بزرگتر به صورت یک قله ی جداگانه می شود که احتمالاً مربوط به ذرات نانو رس هایی است که به خوبی بین لایه ای نشده و یا شاید گروه اندکی به صورت کلوخه هایی تجمع نموده باشند.

مشاهده می شود که افزایش درصد نانو رس باعث پراکندگی بیشتر اندازه ذرات و نیز بزرگتر شدن اندازه آنها می شود. به طوری که در نمونه ی حاوی 5/2 درصد وزنی گروه هایی از نانو ذرات پراکنه با ابعاد حدود 380 نانو متر نیز مشاهده می شود.

 **نتایج آزمون گرما وزن سنجی نمونه های پلی (یورتان اکریلات) پایه آبی حاوی نانو ذرات رس**

بر اساس مطالب قبلی به علت پایین بودن پایداری گرمایی پلی یورتان بایستی تا از مواد تقویت کننده استفاده شود. نتایج حاصل از آزمون گرما وزن سنجی نمونه های نانو کامپوزیتی پلی یورتان اکریلات پایه آبی حاوی مقادیر مختلف از نانو ذرات رس در جدول 3 نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود افزایش نانو ذرات رس به طور کلی می تواند موجب بهبود پایداری گرمایی نمونه ها باشد و این بهبود مقاومت با افزایش مقدار نانو رس، افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که با افزودن نانو رس سرعت تخریب نمونه ها نیز کاهش یافته است. علت این افزایش پایداری گرمایی و کاهش سرعت تخریب احتمالاً به وجود پیوند های هیدروژنی تشکیل شده ما بین نانو ذرات رس و زنجیر های پلی یورتانی مربوط است.

جدول 3 نتایج آزمون گرماوزن سنجی نانو کامپوزیت های پلی (یورتان اکریلات) با30 درصد وزنی پلی (متیل متاکریلات) حاوی مقادیر مختلف نانو رس

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| کد نمونه | T10(oC) | T30(oC) | T50(oC) |
| WPUA-2-30% | 375 | 430 | 453 |
| WPUA-0.5% | 376 | 437 | 462 |
| WPUA-1% | 376 | 442 | 468 |
| WPUA-2% | 378 | 444 | 472 |
| WPUA-2.5% | 379 | 451 | 481 |

**آزمون جذب آب**

نمونه ها بر اساس استاندارد ASTM D570 تهیه و سپس وزن شدند سپس در آب مقطر به مدت 24 ساعت قرار داده شد و سپس سطح آنها با دستمال خشک شده و بلافاصله توزین شدند

جدول 4 نتایج آزمون جذب آب مربوط به فیلم های پلی (یورتان اکریلات) و نانو کامپوزیت های حاصل از آنها

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ردیف | نمونه | تورم (%) |
| 5 | WPUA-2-30% | 18/11 |
| 6 | WPUA-0.5% | 35/8 |
| 7 | WPUA-1% | 15/7 |
| 8 | WPUA-2% | 19/5 |
| 9 | WPUA-2.5% | 04/5 |

نتایج بدست آمده نشان داد که با افزودن نانو ذرات رس مقادیر جذب آب بطور چشمگیری کاهش یافته است و بهبود قابل توجهی در مقاومت فیلم ها در برابر آب حاصل شده است. علت این امر را می توان از دو جهت بررسی کرد. نانو رس Cloisite 30B حاوی 30 درصد ترکیبات ارگانیک به عنوان اصلاحگر سطحی است که این ترکیبات از میزان آبدوستی نانو رس کاسته و موجب آبگریز شدن آن می شود. از سوی دیگر حضور نانو ذرات رس در لابه لای زنجیر های پلیمر باعث سفت شدن زنجیر ها شده و با پر کردن فضاهای خالی موجب کاهش جذب آب نمونه ها می شود ]23و 28-30[

**4- نتيجه‌گيری**

در این پژوهش نانو کامپوزیت های پلی یورتان اکریلات پایه آبی حاوی 0.5، 1، 2 و 2.5 درصد وزنی نانو ذرات رس به روش پیش پلیمری تهیه شد.نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز بازتابش کلی نشان میدهد که تهیه پراکنه ی پلی یورتان پایه آبی با موفقیت انجام شده است همچنین نمونه های تهیه به تشکیل ساختار های نیمه شبکه ای در هم نفوذ کرده فیزیکی انجامیده است. با افزودن نانو رس به پراکنه ها این پیوند های هیدروژنی بین زمینه پلیمری و ذرات نانو رس تقویت شد. با اندازه گیری اندازه ذرات پراکنه های تهیه شده در این پژوهش مشخص شد که همه ی نمونه ها دارای پایداری مناسب بودند اندازه ذرات برای پراکنه تهیه شده در نمونه های با 30% بخش اکریلیک برابر برابر 75/65 نانومتر بود. سپس در بررسی پراکنه های نانو کامپوزیتی پلی (یورتان اکریلات) مشاهده شد که افزودن نانو ذرات باعث افزایش اندازه ذرات پراکنه ها و نیز پراکندگی اندازه ذرات شده و به طور محسوسی پایداری سامانه کاهش یافته است اما از لحاظ تطابق با مدل ایده ال هنوز نمونه ها پایدار محسوب می شوند. نتایج آزمون گرما- وزن سنجی نشان داد که با افزایش بخش اکریلیک به پراکنه ها پایداری گرمایی فیلم ها به طور کلی افزایش یافته است و این مقاومت با افزایش نانو رس بهبود می یابد. به طوری که دمایی که 50% وزن نمونه کاهش یافته برای فیلم پلی یورتان های پایه آبی حاوی 30 درصد بخش اکریلیک برابر 453 درجه سانتیگراد بود و نمونه حاوی 2% وزنی نانو رس در دمای 472 درجه سانتیگراد 50% از وزن خود را ازدست داد. نتایج اندازه گیری میزان جذب آب نشان داد که با افزایش درصد نانو رس روند نزولی در میزان جذب آب وجود دارد به طوری که نمونه حاوی 2.5% نانو رس تنها حدود 04/5% جذب آب نشان می دهد.

**مراجع**

[1] G. Oertel and L. (Lothar) Abele, (1985), *Polyurethane handbook : chemistry, raw materials, processing, application, properties*.

[2] M. Szycher,(1999), ‘chapter 14: water born poly urethanes’, in *Hand Book of Polyurethane*, pp. 416–447.

[3] H. Ulrich, ‘Encyclopedia of Polymer Science and Technology \_\_ Polyurethanes’.

[4] P. Mark F. Sonnenschein, (2015), *Polyurethanes : Science, Technology, Markets, and Trends*. , Midland, Michigan, USA: the Dow Chemical Company.

[5] reinhard treiber peter Weyland, karl haeberle, (1995), ‘U.S. Patent 5401582’.

[6] J. Y. L. M. G. Lu,( 2002), ‘thermal degrdation of film cast from aqueous polyurethane dispersions’, *Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, no. 12, pp. 2552–2558.

[7] B. K. Kim, (1996), ‘aqueous polyurethane dispersions’, *Colloid Polym Sci*, vol. 274, no. 7, pp. 599–611.

[8] V. D. Athawale and M. A. Kulkarni, (2009), ‘Preparation and properties of urethane/acrylate composite by emulsion polymerization technique’, *Prog. Org. Coatings*, vol. 65, no. 3, pp. 392–400.

[9] Hengameh Honarkar and Mehdi Barikan, (2014), ‘Nanoclay Dispersion and its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes’, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 393–401.

[10] C. Asif, Anila Huang and W. Shi, (2004), ‘Structure–property study of waterborne, polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester for UV-curable coatings’, *Colloid Polym Sci*, vol. 283, pp. 200–208.

[11] P. D. G. Michel Tielemans , Patrice Roose and J.-C. Vanovervelt, (2006), ‘Colloidal stability of surfactant-free radiation curable polyurethane dispersions’, *Prog. Org. Coatings*, vol. 55, pp. 128–136.

[12] M. Heidarian, M. R. Shishesaz, S. M. Kassiriha, and M. Nematollahi,(2010), ‘Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process’, *Prog. Org. Coatings*, vol. 68, no. 3, pp. 180–188.

[13] *باریکانی، مهدی، ‘پلی یورتان: شیمی، خواص، کاربرد، زمانبندی’، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، 1384*. .

[14] W. R. Furlan, (1994), ‘Synthesis and characterization of urethane / acrylic hybrid dispersions’, Theses and Dissertations, Lehigh university, Lehigh.

[15] J. L. Zhang, D. M. Wu, D. Y. Yang, and F. X. Qiu, (2010), ‘Environmentally Friendly Polyurethane Composites : Preparation , Characterization and Mechanical Properties’, pp. 128–134.

[16] Z. H. Fang, J. J. Shang, Y. X. Huang, J. Wang, D. Q. Li, and Z. Y. Liu, (2010), ‘Preparation and characterization of the heat-resistant UV curable waterborne polyurethane coating modified by bisphenol A’, *Express Polymer Letters*, vol. 4, no. 11. pp. 704–711.

[17] H. T. Lee and L. H. Lin, (2006), ‘Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: Novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties’, *Macromolecules*, vol. 39, no. 18. pp. 6133–6141.

[18] B. Bosco, J.V. and Natarajan, , (2013) ‘Waterborne polyurethane from polycaprolactone and tetramethylxylene diisocyanate: Synthesis by varying NCO/OH ratio and its characterization as wood coatings’, *Open J. Org. Polym. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–50.

[19] M. Heidarian and M. R. Shishesaz, (2012), ‘Study on effect of duration of the ultrasonication process on solvent-free polyurethane/organoclay nanocomposite coatings: Structural characteristics and barrier performance analysis’, *Appl. Polym. Sci.*, vol. 126, no. 6, pp. 2035–2048.

[20] H. Honarkar and M. Barikani, (2014), ‘Nanoclay Dispersion and its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes’, vol. 26, no. 5, pp. 393–401.

[21] H. Honarkar, (2018), ‘Waterborne polyurethanes: A review’, *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 4, pp. 507–516.

[22] Y. J. Y. T. Dai, F. X. Qiu, J. C. Xu, , Z. P. Yu, P. F. Yang, B. B. Xu and and D. Y. Yang, (2014), ‘Preparation and properties of UV-curable waterborne graphene oxide/polyurethaneacrylate composites’, *Plast. Rubber Compos.*, vol. 43, no. 2, pp. 54–62.

[23] J. Y. Che, J. M. Cheon, J. H. Chun, C. C. Park, Y. H. Lee, and H. Do Kim, , (2017) ‘Preparation and properties of emulsifier-/solvent-free slightly crosslinked waterborne polyurethane-acrylic hybrid emulsions for footwear adhesives (III)–effect of trimethylol propane (TMP)/ethylene diamine (EDA) content’, *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 17, pp. 1872–1887.

[24] M. Sultan, (2011), ‘Synthesis and Carachterization of aterborne Polyurethane Acrylate Copolymers’, UNIVERSITY OF AGRICULTURE, FAISALABAD, PAKISTAN.

[25] M. Sultan, H. N. Bhatti, M. Zuber, and M. Barikani, (2013), ‘Synthesis and characterization of waterborne polyurethane acrylate copolymers’, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 2, pp. 488–493.

[26] P. Taylor, F. Rafiemanzelat, V. Adli, and S. Mallakpour,(2015), ‘Designed Monomers and Polymers Effective preparation of clay / waterborne Azo- containing polyurethane nanocomposite dispersions incorporated anionic groups in the chain termini’, pp. 37–41.

[27] ش. س. اخباری, ‘تهیه و مشخصه یابی پلی یورتان پایه آبی و بررسی اثر افزودن نانو الیاف سلولزی استخراج شده از تفاله های هویج برروی خواص کامپوزیت حاصل’, پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان, 1397.

[28] H. Honarkar and M. Barikani, (2014), ‘Nanoclay Dispersion and its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes’, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 393–401.

[29] Y. S. Ryu, Y. H. Lee, J. S. Kim, C. C. Park, and H. Do Kim, , (2017) ‘Preparation and properties of emulsifier-/solvent-free polyurethane-acrylic hybrid emulsions for binder materials: Effect of the glycidyl methacrylate/acrylonitrile content’, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 8, pp. 1–9.

[30] Y. Y. Wang, F. X. Qiu, Y. F. Lv, J. C. Xu, and D. Y. Yang, (2012), ‘Preparation and properties of waterborne poly(urethane acrylate)/silica dispersions and hybrid composites’, *Plast. Rubber Compos.*, vol. 41, no. 10, pp. 418–424.

1. Polyol [↑](#footnote-ref-1)
2. Soft Segment [↑](#footnote-ref-2)
3. Diisocyanate [↑](#footnote-ref-3)
4. Hard Segment [↑](#footnote-ref-4)
5. Dispersion [↑](#footnote-ref-5)
6. Water Borne Polyurethane [↑](#footnote-ref-6)
7. Stability [↑](#footnote-ref-7)
8. Stertching [↑](#footnote-ref-8)